

PCT/EP 03/50909

Mod. C.E. - 1-4-7

10/537423

EPO - DG 1

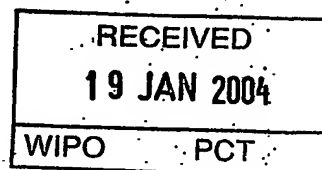
22.12.2003

# Ministero delle Attività Produttive (68)

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. **VA2002 A 000064**

**PCT/EP 03/50909**

**G1P14PT03**

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)



**24 OTT. 2003**

ma, il .....

IL DIRIGENTE

*Paola Giuliano*  
Dr.ssa Paola Giuliano

BEST AVAILABLE COPY

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA  
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione LAMBERTI S.p.A. codice 01425250121 SP  
Residenza ALBIZZATE (VARESE)  
2) Denominazione \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_  
Residenza \_\_\_\_\_

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome GIARONI PAOLA cod. fiscale \_\_\_\_\_  
denominazione studio di appartenenza LAMBERTI S.p.A.  
via PIAVE n. 18 città ALBIZZATE cap 21041 (prov) VA

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scd) C08G gruppo/sottogruppo ☐ /

DISPERSIONI ACQUOSE STABILI DI POLIISOCIANATI BLOCCATI NON IONICI

ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA ☐ / ☐ /

N. PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) ALANZO VITO 3) CONTI DARIO  
2) DI COSMO ANNA 4) LI BASSI GIUSEPPE

F. PRIORITA'

Nazione o  
organizzazione

Tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

SCIoglimento RISERVE

Data N° Protocollo

1) \_\_\_\_\_ ☐ / ☐ /  
2) \_\_\_\_\_ ☐ / ☐ /

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☒ PROV ☐ n. pag ☒ 35  
Doc. 2) ☐ PROV ☐ n. tav  
Doc. 3) ☐ RIS ☒  
Doc. 4) ☐ RIS ☐  
Doc. 5) ☐ RIS ☐  
Doc. 6) ☐ RIS ☐  
Doc. 7) \_\_\_\_\_

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni  
(obbligatorio 1 esemplare)  
disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)  
lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale  
designazione inventore  
documenti di priorità con traduzione in italiano  
autorizzazione o atto di cessione  
nominativo completo del richiedente

SCIoglimento RISERVE

N° protocollo

Confronta singole priorità

8) attestati di versamento, totale lire EURO 291,80

obbligatorio

COMPILATO IL 28/11/2002 FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

PAOLA GIARONI

CONTINUA (S/NO) ☒ NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA (S/NO) ☒ SI

CAMERA DI COMMERCIO INDUSTRIA ARTIGIANATO AGRICOLTURA DI VARESE

codice 12

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA VA/2002/A/0064

Reg. A

L'anno DUEMILADUE, il giorno DUE del mese di DICEMBRE

Il (I) richiedente (I) sopraindicato (I) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto soprariportato.

ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

NESSUNA

PAOLA GIARONI

IL DEPOSITANTE

LUISA DE VORZI

L'UFFICIALE ROGANTE



PROSPETTO A

ASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE

MERO DOMANDA VA/ 2002 /A/ 0 0 6 4 REG. A

MERO BREVETTO \_\_\_\_\_

DATA DI DEPOSITO  
DATA DI RILASCIO

02 DEC. 2002 *hy*

RICHIEDENTE (I)

Denominazione

Residenza

LAMBERTI S.p.A

VIA PIAVE 18 - 21041 ALBIZZATE (VA)

TITOLO

SPERSIONI ACQUOSE STABILI DI POLIISOCIANATI BLOCCATI NON IONICI.

asse proposta (sez./cl./scl/)

C08G

(gruppo sottogruppo)

☐ /

RIASSUNTO

La presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di dispersioni acquose stabili di poliisocianati bloccati non ionici, le dispersioni ottenute mediante tale procedimento e l'uso di dette dispersioni nel settore tessile.



DISEGNO

02 DIC. 2002

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

## DISPERSIONI ACQUOSE STABILI DI POLIISOCIANATI

## BLOCCATI NON IONICI

Titolare:

5 LAMBERTI SpA - Albizzate (VA)

Depositata il 02 DIC. 2002 con il N° VA/ 2002 /A/ 0 0 6 4

## SETTORE DELL'INVENZIONE

La presente invenzione si riferisce a un procedimento per la  
preparazione di dispersioni acquose stabili di poliisocianati  
10 bloccati non ionici e alle dispersioni ottenute mediante tale  
procedimento.

Le dispersioni acquose dell'invenzione sono utili in particolare in  
combinazione con composti polimerici organici fluorurati nei  
trattamenti oleo- e/o idrorepellenti dei tessuti, poiché consentono  
15 un ottimo fissaggio al tessuto dei polimeri organici fluorurati e una  
elevata stabilità del trattamento ai lavaggi.

Mediante il procedimento dell'invenzione è possibile ottenere  
dispersioni acquose di poliisocianati bloccati non ionici, che, a  
differenza di analoghi prodotti ionici, possiedono una buona  
20 compatibilità con altri agenti di finissaggio con i quali vengono  
normalmente formulati, indipendentemente dalla loro ionicità.

Le dispersioni acquose dell'invenzione si sono rivelate inoltre utili  
come reticolanti nelle paste da stampa per uso tessile.

Uno dei problemi che si presenta nella preparazione di dispersioni acquose di poliisocianati bloccati non ionici consiste nella loro scarsa stabilità.

Il procedimento dell'invenzione permette di ottenere dispersioni di poliisocianati bloccati non ionici che presentano un'elevata stabilità.

Nel presente testo con l'espressione "dispersioni stabili" si indicano dispersioni che presentano distribuzioni di diametri particellari non superiori ai 1000 nm e che non presentano sedimenti dopo 7 giorni a temperatura ambiente.

#### STATO DELL'ARTE

E' noto da tempo l'uso di dispersioni acquose di poliisocianati bloccati nel settore tessile e nel settore pitture e vernici.

Nel settore tessile, e in particolare nel finissaggio tessile, tali dispersioni sono normalmente co-formulate con altri prodotti, principalmente emulsioni e/o dispersioni fluorocarboniche, e applicate sull'articolo da trattare mediante riscaldamento.

Durante il riscaldamento il poliisocianato bloccato, infatti, si dissocia e rende disponibili i gruppi isocianici per la reazione di reticolazione con composti contenenti idrogeni attivi, presenti sia nel tessuto sia nel polimero fluorocarbonico.

Come notato in WO 9952961, le dispersioni di poliisocianati bloccati a stabilizzazione ionica hanno lo svantaggio di non essere necessariamente compatibili con i prodotti aventi ionicità opposta normalmente utilizzati nel finissaggio tessile e quindi non possono

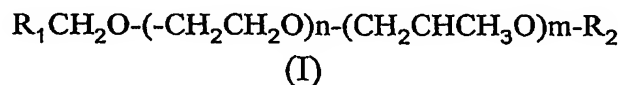
02 DIC. 2002

essere applicati in combinazione con essi; i poliisocianati bloccati non ionici proposti in WO 9952961 per ovviare a questo problema hanno purtroppo l'inconveniente di non essere stabili nel tempo una volta dispersi in acqua, rendendo difficoltosa la loro applicabilità industriale.

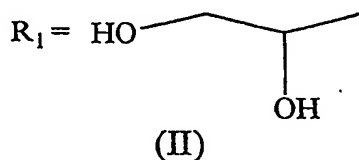
In US 5,693,737, per stabilizzare dispersioni acquose di poliisocianati bloccati è prevista la contemporanea presenza di un gruppo ionico (inserito tramite un diolo solfonato) e di un mono-olo alcossilato a lunga catena; i dioli solfonati utilizzabili, però, sono difficilmente reperibili sul mercato e richiedono una elaborata sintesi chimica.

#### DESCRIZIONE DETTAGLIATA

E' stato ora sorprendentemente trovato che sono stabili, e quindi particolarmente utili nel settore tessile, le dispersioni acquose di poliisocianati bloccati ottenute dalla reazione di un poliisocianato, un agente bloccante e un diolo alcossilato non ionico di formula generale I:



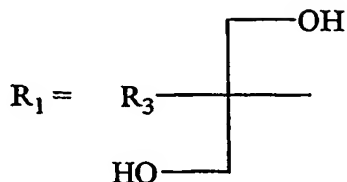
in cui:



oppure

02 DIC. 2002

ng



(III)

$R_2$  e  $R_3$  possono essere uguali o diversi tra loro e sono scelti tra metile, etile, n-propile, i-propile, n-butile, i-butile;

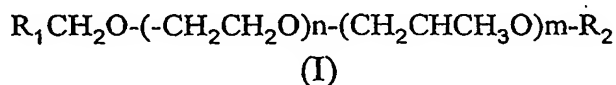
5  $n$  è compreso tra 0 e 40;

$m$  è compreso tra 0 e 40;

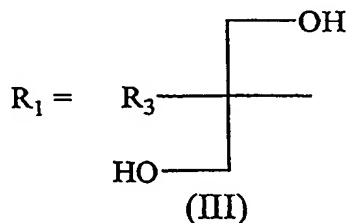
la somma di  $n + m$  è compresa tra 20 e 80, preferibilmente tra 20 e 40.

I dioli alcossilati non ionici preferiti per la realizzazione della

10 presente invenzione hanno formula generale I:



in cui:



15  $R_2$  è metile,  $R_3$  è etile,  $n$  è compreso tra 15 e 30 ed  $m$  è compreso tra 0 e 10; esempi di detti dioli sono i prodotti Tegomer® D-3403 e Tegomer® D-3123, commercializzati da Th. Goldschmidt AG.

02 DIC. 2002

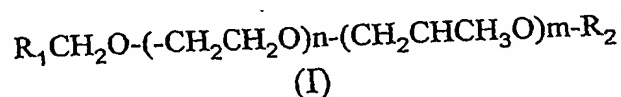
- La stabilità delle dispersioni acquose secondo la presente invenzione è tanto più sorprendente in quanto l'utilizzo di analoghi mono-oli in luogo dei dioli non ionici alcossilati porta all'ottenimento di dispersioni con un grado di stabilità insufficiente per usi industriali.
- I poliisocianati utilizzabili secondo la presente invenzione sono quelli commercialmente disponibili e contenenti da 2 a 10 gruppi isocianici per molecola e possono essere di natura chimica aromatica, alifatica, cicloalifatica o mista.
- 10 Esempi di poliisocianati utilizzabili sono:
- A) diisocianati, quali esametilendiisocianato, isoforondiisocianato, 4,4'-dicicloesilmetandiisocianato, 2,4-toluendiisocianato, da solo o in miscela con l'isomero 2,6, 4,4'-difenilmetandiisocianato, meta-tetrametilxililendiisocianato o loro miscele;
- 15 B) triisocianati e poliisocianati aventi funzionalità isocianica per molecola superiore a tre, quali quelli ottenuti per condensazione tra trimetilolpropano, o polioli a funzionalità maggiore di tre, e i diisocianati citati al punto A);
- C) composti ottenuti dalla trimerizzazione, biuretizzazione, uretanizzazione o allofanazione di poliisocianati citati al punto A)
- 20 e B), contenenti almeno tre gruppi isocianici per molecola.
- I poliisocianati preferiti per la realizzazione della presente invenzione sono l'isocianurato da esametilendiisocianato e il prodotto di reazione tra trimetilolpropano e toluendiisocianato
- 25 (miscela degli isomeri 2,4 e 2,6 nel rapporto di 80:20 in peso).



Gli agenti bloccanti utilizzabili secondo la presente invenzione sono i normali agenti bloccanti di tipo reversibile, sbloccabili termicamente, quali ad esempio composti contenenti gruppi metilenici attivi (come i derivati dell'acido malonico e i suoi esteri, l'acetilacetone, l'acido acetoacetico e i suoi esteri); ossime;  $\epsilon$ -caprolattami e lattami; pirazoli; imidazoli. Gli agenti bloccanti preferiti sono quelli sbloccabili a una temperatura compresa tra 90 e 160°C. Particolarmente utili per la realizzazione della presente invenzione sono ossime e pirazoli, e in particolare butanone ossima e 3,5-dimetilpirazolo.

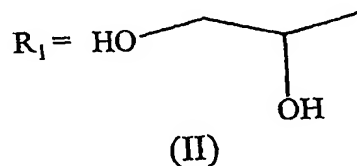
Secondo un aspetto fondamentale dell'invenzione la preparazione della dispersione acquosa di poliisocianati bloccati non ionici comprende i seguenti stadi:

- a. si fanno reagire a temperatura compresa tra 30° e 120°C un poliisocianato e un diolo alcossilato non ionico di formula generale I:



20

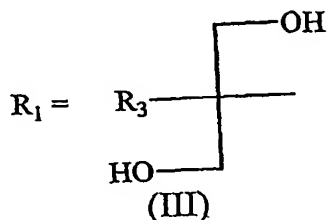
in cui:



oppure

02 DIC. 2002

mg



$R_2$  e  $R_3$  possono essere uguali o diversi tra loro e sono scelti tra metile, etile, n-propile, i-propile, n-butile, i-butile;  
 $n$  è compreso tra 0 e 40;

5  $m$  è compreso tra 0 e 40;

la somma  $m + n$  è compresa tra 20 e 80, preferibilmente tra 20 e 40,

regolando il loro rapporto in equivalenti in modo da avere un valore percentuale di gruppi isocianici liberi nell'oligomero  
10 ottenuto compreso tra 3 e 10, ed una percentuale in peso di gruppi etossilici compresa tra il 10 ed il 40%, preferibilmente tra il 20 ed il 30%;

b. si fa reagire l'oligomero così ottenuto con una quantità di agente bloccante tale che il rapporto in equivalenti tra i gruppi  
15 isocianici dell'oligomero e l'agente bloccante sia compreso tra 1:0,98 e 1:1,30, preferibilmente tra 1:1 e 1:1,20;

c. si disperde la miscela così ottenuta con acqua sotto forte agitazione in modo da ottenere una concentrazione in secco  
20 compresa tra 20 e 40% in peso, preferibilmente tra 25 e 35% in peso.

La fase b. del procedimento secondo l'invenzione può essere vantaggiosamente preceduta da una diluizione della miscela di

02 DIC. 2002

my

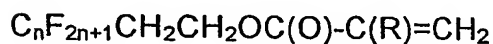
reazione ottenuta nella fase a. con da 0,10 a 0,50 parti in peso di un solvente polare miscibile con acqua per parte in peso della miscela e il solvente allontanato mediante distillazione dopo la fase c.; i solventi polari preferiti sono i chetoni alifatici, quali il metiletilchetone, l'acetone, il cicloesanone.

Il procedimento dell'invenzione permette di ottenere direttamente dispersioni di poliisocianati bloccati non ionici stabili per almeno 6 mesi a temperatura ambiente senza l'aggiunta di emulsionanti, tensioattivi o disperdenti esterni.

Le dispersioni ottenute mediante il procedimento dell'invenzione possono essere vantaggiosamente utilizzate nella preparazione di agenti di finissaggio tessile, e in particolare nella preparazione di composizioni per il trattamento oleo- e/o idrorepellente dei tessuti contenenti composti polimerici organici perfluorurati.

Tali composti sono quelli normalmente utilizzati per queste applicazioni; tra gli altri, citiamo:

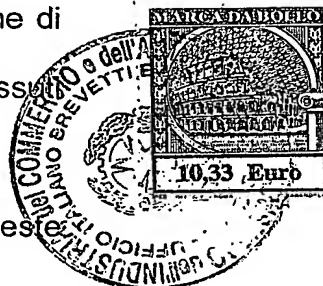
1) gli omopolimeri dei monomeri acrilici aventi formula generale:



in cui:

R è un gruppo metile o un atomo di idrogeno e n è compreso tra 5 e 12;

2) gli omopolimeri dei monomeri acrilici aventi formula generale:





in cui:

R e R' sono un gruppo alchilico o un atomo di idrogeno e n è compreso tra 5 e 12.

- 5 3) i copolimeri dei monomeri acrilici fluorurati sopra citati con:  
butadiene, isoprene, cloroprene, stirene, alfa-metilstirene, p-  
metilstirene, alogenuri vinilici (quali ad esempio vinilcloruro,  
vinilidencloruro, vinilidenfluoruro), esteri vinilici (come ad es. vinil  
acetato, vinil propionato, vinil stearato o vinil metil chetoni), esteri  
10 dell' acido acrilico o metacrilico (come ad es. metilacrilato,  
metilmetacrilato, etilacrilato, etilmetacrilato, propilacrilato,  
butilacrilato, 2-etilesil- acrilato o -metacrilato, decilacrilato,  
laurilacrilato o metacrilato, stearilmetacrilato, N,N-  
dimetilamminoetilmetacrilato, 2-idrossietilmetacrilato, 2-  
15 idrossipropilmetacrilato o glicidilmetacrilato), acrilammide,  
metacrilammide, N-metilolacrilammide, acrilonitrile,  
metacrilonitrile, immidi maleiche N-sostituite, acrilati o metacrilati  
di alcoli etossilati aventi peso molecolare inferiore a 2000 Dalton o  
miscele di questi.

- 20 Per la preparazione delle composizioni per il trattamento oleo e/o  
idrorepellente le dispersioni dell'invenzione sono utilizzate in una  
quantità normalmente compresa tra 0,1 e 10% in peso sul totale  
della composizione.

- Il rapporto in peso tra il secco delle dispersioni dell'invenzione e i  
25 composti polimerici organici fluorocarbonici presenti nelle

ry

composizioni oleo e/o idrorepellenti è vantaggiosamente  
compreso tra 1:1 e 1:15, preferibilmente tra 1:2 e 1:7.

L'operazione di finissaggio può avvenire secondo i consueti  
procedimenti, ad esempio mediante impregnazione o tecnica  
5 spray, a temperatura compresa tra 80° e 110° C e successivo  
trattamento a caldo a 130°-200° C per 0,5 - 6 min.

Le composizioni per il trattamento oleo e/o idrorepellente dei  
tessuti contenenti le dispersioni acquose dell'invenzione sono  
stabili, e permettono di ottenere un'elevata resistenza ai lavaggi  
10 del trattamento stesso.

Le dispersioni acquose dell'invenzione si sono rivelate  
particolarmente utili anche come agenti reticolanti nelle paste da  
stampa per uso tessile.

Le stampe ottenute impiegando come agenti reticolanti le  
15 dispersioni acquose della presente invenzione presentano infatti  
una elevata stabilità delle tinte e una buona solidità ai lavaggi.

Per la preparazione delle paste da stampa le dispersioni  
dell'invenzione sono utilizzate in una quantità normalmente  
compresa tra 0,3 e 5% in peso sul totale della pasta,  
20 preferibilmente tra 1 e 3,5%.

Gli esempi che seguono intendono illustrare la presente  
invenzione.

Negli esempi sono stati utilizzati i seguenti composti:

Polietero 1 =Tegomer ® D-3403, diolo etossilato secondo  
25 l'invenzione di peso molecolare pari 1220 g/mol ed avente formula

ly

generale I in cui  $R_1$  è (III),  $R_2$  è metile,  $R_3$  è etile,  $m=0$ ;

commercializzato da Th. Goldschmidt AG.

Polietero 2 = Tegomer® D-3123, diolo etossilato e propossilato  
(EO/PO: 85/15), secondo l'invenzione, di peso molecolare pari

5 1180 g/mol ed avente formula generale I in cui  $R_1$  è (III),  $R_2$  è  
metile,  $R_3$  è etile; commercializzato da Th. Goldschmidt AG.

Polietero 3 = polietero mono-olo ottenuto per etossilazione del  
butanolo, peso molecolare 1400 g/mol;

Polietero 4 = polietero mono-olo ottenuto per etossilazione del  
10 butanolo, peso molecolare 2000 g/mol;

Poliisocianato 1 = Polurene® AD, prodotto di reazione tra  
trimetilolpropano e toluendiisocianato (miscela degli isomeri 2,4 e  
2,6 nel rapporto di 80:20 in peso), avente un contenuto di gruppi  
isocianici liberi pari al  $13.0 \pm 0,5$  % in peso, al 75% in peso in  
15 acetato di etile; commercializzato da S.A.P.I.C.I. S.p.A. (Italia).

Poliisocianato 2 = Tolonate® HDT LV2, prodotto di  
isocianurazione dell'esametilendiisocianato, avente un contenuto  
di gruppi isocianici pari al  $23,0 \pm 1\%$ , contenuto in solido 100%;  
commercializzato da RHODIA.

20

### Esempio 1

In un reattore munito di agitatore, termometro e refrigerante si  
caricano, in atmosfera di azoto e a temperatura ambiente, 200,0 g  
(609,756 milliequivalenti) di Poliisocianato 1 e 43,4 g di N-  
25 metilpirrolidone, quindi si aggiungono sotto agitazione 67,0 g

02 DIC. 2002

lg

(109,756 milliequivalenti) di Polietere 1. La miscela di reazione viene portata a 60°C e mantenuta alla temperatura di 60°-65° C per circa due ore, fino al raggiungimento del valore percentuale di gruppi isocianici pari a 6,8% (determinato, in questo esempio, così  
5 come negli esempi successivi, mediante titolazione secondo il metodo ASTM D2572).

La miscela di reazione viene diluita con 100,0 g di acetone e successivamente 52,2 g (600,000 milliequivalenti) di butanone ossima vengono gocciolati in circa 1 ora, controllando che la  
10 temperatura non superi i 70 °C interni.

Dopo 1 ora di reazione, si appura la scomparsa dei gruppi isocianici mediante spettroscopia I.R. e a circa 60 °C si alimentano 564,3 g di acqua demineralizzata sotto forte agitazione.

La successiva distillazione sotto vuoto permette di rimuovere i  
15 solventi organici presenti (acetato di etile e acetone).

Si ottiene una dispersione traslucida stabile che dopo l'aggiunta di acqua ha un contenuto in solidi del 30%, un pH di 5,58, diametri particellari di 41,4 nm (determinati con Coulter N4 Plus).

Percentuale in peso di gruppi etossilici calcolata sul secco = 25%

20 IR (cm<sup>-1</sup>): 3278, 2921, 1727, 1671, 1600, 1536, 1224, 1073, 954, 893, 819, 766, 635, 471.

Esempio 2.

In un reattore munito di agitatore, termometro e refrigerante si caricano, in atmosfera di azoto e a temperatura ambiente, 200,0 g  
25 (609,756 milliequivalenti) di Poliisocianato 1 e 43,0 g di N-



mg

metilpirrolidone, quindi si aggiungono sotto agitazione 64,8 g (109,756 milliequivalenti) di Polietere 2.

La miscela di reazione viene portata a 60°C e mantenuta alla temperatura di 60°-65 °C per circa due ore, fino al raggiungimento  
5 del valore percentuale di gruppi isocianici pari a 6,8% (determinato mediante titolazione ).

La miscela di reazione viene diluita con 100,0 g di acetone e successivamente 52,2 g (600,000 milliequivalenti) di butanone ossima vengono gocciolati in circa 1 ora, controllando che la  
10 temperatura non superi i 70 °C interni.

Dopo 1 ora di reazione si appura la scomparsa dei gruppi isocianici mediante spettroscopia I.R. e a circa 60 °C si alimentano 559,6 g di acqua demineralizzata sotto forte agitazione.

La successiva distillazione sotto vuoto permette di rimuovere i  
15 solventi organici presenti (acetato di etile e acetone).

Si ottiene una dispersione lattescente stabile che dopo l'aggiunta di acqua ha un contenuto in solidi del 30% ed un pH di 4,86, avente diametri particellari di 59,7 nm (determinati con Coulter N4 Plus).

20 Percentuale in peso di gruppi etossilici calcolata sul secco = 21%  
Esempio 3.

In un reattore munito di agitatore, termometro e refrigerante si caricano, in atmosfera di azoto e a temperatura ambiente, 200,0 g (609,756 milliequivalenti) di Poliisocianato 1 e 44,2 g di N-



ng

metilpirrolidone, quindi si addizionano sotto agitazione 67,0 g (109,756 milliequivalenti) di Polietere 1.

La miscela di reazione viene portata a 60°C e mantenuta alla temperatura di 60°-65° C per circa due ore, fino al raggiungimento  
5 del valore percentuale di gruppi isocianici pari a 6,8% (determinato mediante titolazione).

La miscela di reazione viene diluita con 100,0 g di acetone e successivamente vengono addizionati 48,0 g (500,000 milliequivalenti) di 3,5-dimetilpirazolo.

10 Dopo 1 ora di reazione, appurata la scomparsa dei gruppi isocianici mediante spettroscopia I.R., si alimentano 574,0 g di acqua demineralizzata sotto forte agitazione.

La successiva distillazione sotto vuoto permette di rimuovere i solventi organici presenti (acetato di etile e acetone).

15 Si ottiene una dispersione lattescente che dopo l'aggiunta di acqua ha un contenuto in solidi del 30% ed un pH di 5,84 avente diametri particellari di 287,4 nm (determinati con Coulter N4 Plus).

Percentuale in peso di gruppi etossilici calcolata sul secco= 25%

IR (cm<sup>-1</sup>): 3270, 2921, 1727, 1669, 1601, 1534, 1451, 1413, 1376,  
20 1346, 1283, 1225, 1086, 1001, 968, 883, 817, 764, 744, 678, 658, 624, 508, 473, 457, 426.

Esempio 4 (Comparativo).

In un reattore munito di agitatore, termometro e refrigerante si caricano, in atmosfera di azoto e a temperatura ambiente, 200,0 g  
25 (609,756 milliequivalenti) di Poliisocianato 1 e 57,9 g di N-

02 DIC. 2002

lg

metilpirrolidone, quindi si addizionano sotto agitazione 153,7 g (109,756 milliequivalenti) di Polietere 3. La miscela di reazione viene portata a 60°C e mantenuta alla temperatura di 60°-65° C. Man mano che la reazione procede la miscela di reazione  
5 inviscosisce sempre più, tanto da tendere al gelo, l'addizione di 100,0 g di acetone provoca un calo della viscosità soltanto temporaneo, tale da non permettere l'ulteriore procedere della preparazione.

#### Esempio 5.

10 In un reattore munito di agitatore, termometro e refrigerante si caricano, in atmosfera di azoto e a temperatura ambiente, 150,0 g di Poliisocianato 2 (819.672 milliequivalenti) e 49,7 g di N-metilpirrolidone, quindi si addizionano sotto agitazione 90,0 g (147,541 milliequivalenti) di Polietere 1. La miscela di reazione  
15 viene portata a 60°C e mantenuta alla temperatura di 60°-65° C per circa due ore, fino al raggiungimento del valore percentuale di gruppi isocianici pari a 9,8% (determinato mediante titolazione). 64,3 g (739,344 milliequivalenti) di butanone ossima vengono gocciolati in circa 1 ora, controllando che la temperatura non  
20 superi i 70 °C interni. Dopo 1 ora di reazione, appurata la scomparsa dei gruppi isocianici mediante spettroscopia I.R. la miscela di reazione viene colata in 640,9 g di acqua demineralizzata sotto forte agitazione.

02 DIC. 2002

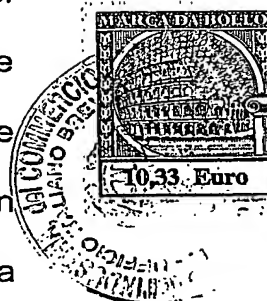
Si ottiene una dispersione che dopo l'aggiunta di acqua ha un contenuto in solidi del 30% ed un pH di 5,58, avente diametri particellari di 275,9 nm (determinati con Coulter N4 Plus).

Percentuale in peso di gruppi etossilici calcolata sul secco= 30%

5 Esempio 6 (Comparativo)

In un reattore munito di agitatore, termometro e refrigerante si caricano, in atmosfera di azoto e a temperatura ambiente, 75,0 g (409,836 milliequivalenti) di Poliisocianato 2 e 42,5 g di N-metilpirrolidone, quindi si addizionano sotto agitazione 147,5 g (73,770 milliequivalenti) di Polietere 4. La miscela di reazione viene portata a 60°C e mantenuta nel range di temperatura 60°-65° C per circa due ore, fino al raggiungimento del valore percentuale di gruppi isocianici pari a 5,3% (determinato mediante titolazione). 32,3 g di 3,5-dimetilpirazolo (336,066 milliequivalenti) vengono addizionati lentamente controllando che la temperatura non superi i 70 °C interni. Dopo 1 ora di reazione, appurata la scomparsa dei gruppi isocianici mediante spettroscopia I.R. si alimentano 552,1 g di acqua demineralizzata sotto forte agitazione. Si ottiene una dispersione lattescente grossolana che dopo l'aggiunta di acqua ha un contenuto in solidi del 30% ed un pH di 6,19. Dopo 24 ore si osservano dei depositi sul fondo della dispersione che non rendono possibile la determinazione dei diametri particellari in quanto eccedono il limite di rivelabilità superiore dello strumento (3000 nm).

25 Percentuale in peso di gruppi etossilici calcolata sul secco= 58%.



02 DIC. 2002

Per comodità di consultazione i dati significativi delle dispersioni ottenute negli Esempi 1-6 sono raccolti nella seguente tabella (Tabella 1).

Tabella 1

5

ES.	POLIISOCIANATO	POLIETERE	R <sub>eq</sub> NCO/OH	AGENTE BLOCCANTE	% NCO <sup>1)</sup>	STABILITÀ DISPERSIONE
1	Poliisocianato 1	Polietero 1	10/1.8	MEKO <sup>3)</sup>	8.1	SI
2	Poliisocianato 1	Polietero 2	10/1.8	MEKO <sup>3)</sup>	8.1	SI
3	Poliisocianato 1	Polietero 1	10/1.8	3,5-DMP <sup>4)</sup>	7.9	SI
4	Poliisocianato 1	Polietero 3	10/1.8	MEKO <sup>3)</sup>	6.1	NO <sup>2)</sup>
5	Poliisocianato 2	Polietero 1	10/1.8	MEKO <sup>3)</sup>	9.5	SI
6	Poliisocianato 2	Polietero 4	10/1.8	3,5-DMP <sup>4)</sup>	5.5	NO <sup>2)</sup>

- 1) calcolato come % di gruppi isocianici disponibili dopo sbloccaggio  
 2) dopo circa 2 mesi la dispersione è completamente separata  
 3) butanone ossima  
 4) 3,5- dimetilpirazolo

10

Prove applicative.

Finissaggio tessile.

Negli Esempi 7-9 si sono raccolti i dati relativi alle prove applicative effettuate con composizioni per il trattamento oleo e idrorepellente preparate utilizzando le dispersioni ottenute come descritto negli Esempi 1,2,3,5.. Le prove di valutazione dell'idrorepellenza e dell'oleorepellenza sono state effettuate

02 DIC. 2002

usando le seguenti modalità. Idrorepellenza: i campioni di tessuto sono valutati secondo la norma AATCC-22 (Spray-test).

I valori di idrorepellenza sono attribuiti secondo la seguente scala:

100	Superficie non bagnata
90	Superficie bagnata da qualche goccia
80	Superficie bagnata nei punti di spruzzo
70	Superficie parzialmente bagnata
50	Superficie totalmente bagnata
0	L'acqua penetra attraverso il tessuto

5

Oleorepellenza: i campioni di tessuto sono valutati conformemente alla norma AATCC-118.

I valori dell'oleorepellenza sono attribuiti secondo la seguente scala, costruita utilizzando le sostanze indicate e corrispondono

10 all'indice del liquido che non bagna la superficie del tessuto e che ha il valore più elevato nella seguente scala:

Indice di oleorepellenza	Composizione
1	Paraffina liquida (Kaydol)
2	65:35- Nujol : n-esadecano
3	n-esadecano
4	n-tetradecano
5	n-dodecano
6	n-decano
7	n-ottano
8	n-eptano

Stampa Tessile.

Nell'Esempio 10 sono raccolti i dati relativi alle prove applicative effettuate su campioni di tessuto stampati con paste da stampa preparate utilizzando come agenti reticolanti le dispersioni acquose ottenute come descritto negli Esempi 1,2,5. In particolare è stata determinata la stabilità delle tinte di detti campioni di tessuto stampati. Le prove di valutazione della solidità delle tinte sono state effettuate secondo la norma UNI 5153, che descrive un metodo per determinare la solidità delle tinte sui tessuti di qualsiasi natura sottoposti allo sfregamento ed allo scarico per sfregamento su altri tessuti, e mediante la norma UNI 7639, che descrive un metodo per determinare la solidità del colore sui tessuti di qualsiasi natura sotto l'azione di una sorgente luminosa artificiale. La norma UNI 5153 prevede una prova con sfregamento con un tessuto secco e una prova con sfregamento con un tessuto umido. Un indice di solidità elevato corrisponde a una solidità elevata della tinta, secondo entrambe le norme. La scala varia da 1 a 5 nel caso della norma UNI 5153 e da 1 a 8 nel caso della norma UNI 7639. E' stata inoltre valutata la stabilità delle tinte ai lavaggi, sottoponendo i campioni di tessuto stampati a 3 lavaggi a 40 °C (lavaggio domestico), senza asciugatura intermedia ed effettuando un confronto visivo.

#### Esempio 7

Campioni di tessuto di cotone vengono impregnati a Foulard con le composizioni acquose per trattamento oleo e idrorepellente

02 DIC. 2002

preparate con gli ingredienti riportati in Tabella 2 (espressi in g/l),

fino ad un valore di pick-up del 50%.

In seguito i campioni di tessuto sono asciugati e polimerizzati per

1,5 minuti a 150 °C.

5 Tabella 2

Composizione	Comp. A	Comp. B	Comp. C	Comp. D	Comp. E
UNIDYNE®TG470 <sup>(1)</sup>	27	27	27	27	27
MADEOL® NRW3 <sup>(2)</sup>	1	1	1	1	1
Acido acetico (soluzione acq. 10%)	1	1	1	1	1
Esempio 1		5			
Esempio 2			5		
Esempio 3				5	
Esempio 5					5

(1) Emulsione fluorocarbonica commercializzata da DAIKIN INDUSTRIES LTD

(2) Tensioattivo imbibente commercializzata da Cesalpinia Chemicals SpA



- 10 Dopo 24 ore di condizionamento a temperatura ambiente si eseguono le prove di oleo e idrorepellenza.

I campioni di tessuto trattati con le composizioni precedentemente descritte sono stati valutati anche dopo ripetuti lavaggi.

- I lavaggi sono stati effettuati a 40 °C con una lavatrice domestica  
15 utilizzando un detergente domestico ed asciugati in tumbler a circa 80° C per 60 min. dopo ciascun ciclo di lavaggi.

I valori ottenuti nelle prove sono riportati nella seguente tabella (Tabella 3).

Tabella 3

Campione	Metodo di valutazione	N° di lavaggi			
		0	1	3	5
Composizione A	AATCC 22	100	90	70/80	0
	AATCC 118	4	4	2	2
Composizione B	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	4	6	4	3/4
Composizione C	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	4	6	3/4	4
Composizione D	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	4	6	3/4	3/4
Composizione E	AATCC 22	100	100	90	70
	AATCC 118	3/4	4	3	2

5 Esempio 8

Campioni di tessuto di poliammide vengono impregnati a Foulard con le composizioni acquose per trattamento oleo e idrorepellente preparate con gli ingredienti riportati in Tabella 4 (espressi in g/l), e fino ad un valore di pick-up all'incirca del 40%.

- 10 In seguito i campioni di tessuto sono asciugati e polimerizzati per 1,5 minuti a 150 °C.



02 DIC. 2002

Tabella 4

Composizione	Comp. A	Comp. B	Comp. C	Comp. D	Comp. E
UNIDYNE®TG470 <sup>(1)</sup>	27	27	27	27	27
MADEOL® NRW3 <sup>(2)</sup>	1	1	1	1	1
Acido acetico (soluzione acq.10%)	1	1	1	1	1
Esempio 1		5			
Esempio 2			5		
Esempio 3				5	
Esempio 5					5

- 5 (1) Emulsione fluorocarbonica commercializzata da DAIKIN INDUSTRIES LTD  
(2) Tensioattivo imbibente commercializzata da Cesalpinia Chemicals SpA

Dopo 24 ore di condizionamento a temperatura ambiente si eseguono le prove di oleorepellenza e idrorepellenza.

I campioni di tessuto sono stati valutati anche dopo ripetuti  
10 lavaggi.

I lavaggi sono effettuati a 40° C con una lavatrice domestica utilizzando un detergente domestico ed asciugati in tumbler a circa 80° C per 60 min. dopo ciascun ciclo di lavaggi.

I risultati ottenuti sono riportati nella seguente tabella (Tabella 5).

02 DIC. 2002

mg

Tabella 5

Campione	Metodo di valutazione	N° di lavaggi			
		0	1	3	5
Composizione A	AATCC 22	100	100	100	100/90
	AATCC 118	3	2	1	0
Composizione B	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	3/4	2/3	1/2	1/2
Composizione C	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	3/4	2/3	1	0
Composizione D	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	3	1/2	1	1/2
Composizione E	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	2	1	1	1

## 5 Esempio 9

Campioni di tessuto di poliestere vengono impregnati a Foulard con le composizioni acquose per trattamento oleo e idrorepellente preparate con gli ingredienti riportati in Tabella 6 (espressi in g/l), fino ad un valore di pick-up all'incirca del 30%.

- 10 In seguito i campioni di tessuto sono asciugati e polimerizzati per 1,5 minuti a 150 °C.

02.11.2002

Tabella 6

Composizione	Comp. A	Comp. B	Comp. C	Comp. D	Comp. E
UNIDYNE®TG470 <sup>(1)</sup>	27	27	27	27	27
MADEOL NRW3 <sup>(2)</sup>	1	1	1	1	1
Acido acetico (soluzione acq. 10%)	1	1	1	1	1
Esempio 1		5			
Esempio 2			5		
Esempio 3				5	
Esempio 5					5

(1) Emulsione fluorocarbonica commercializzata da DAIKIN INDUSTRIES LTD

(2) Tensioattivo imbibente commercializzata da Cesalpinia Chemicals SpA

5

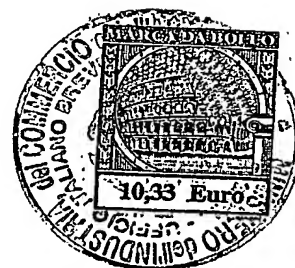
Dopo 24 ore di condizionamento a temperatura ambiente si eseguono i test di oleorepellenza e idrorepellenza. I campioni di tessuto sono stati valutati inizialmente e dopo ripetuti lavaggi.

I lavaggi sono stati effettuati a 40° C con una lavatrice domestica utilizzando un detergente domestico ed asciugati in tumbler a circa 80° C per 60 min. dopo ciascun ciclo di lavaggi.

10

I risultati ottenuti sono riportati nella seguente tabella (Tabella 7).

15



02 DIC. 2002

ing.

Tabella 7

Campione	Metodo di valutazione	N° di lavaggi			
		0	1	3	5
Composizione A	AATCC 22	80	0	0	0
	AATCC 118	4	1	0	0
Composizione B	AATCC 22	100	90	80	70
	AATCC 118	3/4	2	1/2	1
Composizione C	AATCC 22	100	90/80	80	70/50
	AATCC 118	3/4	1	1	0
Composizione D	AATCC 22	100	90/80	70	70/50
	AATCC 118	3	1	1	0
Composizione E	AATCC 22	90	70	0	0
	AATCC 118	1	1	1	0

5

## Esempio 10

Sono state preparate le paste da stampa (Pasta A, B, C e D) aventi le composizioni indicate in Tabella 8.

10

15

Tabella 8

g	Pasta A	Pasta B	Pasta C	Pasta D
Acqua	782	782	782	782
DEFOMEX SI <sup>(1)</sup>	3	3	3	3
Ammoniaca 28 Bè	5	5	5	5
Legante Neoprint L 45 <sup>(2)</sup>	150	150	150	150
Clear DP-GP <sup>(3)</sup>	20	20	20	20
Blue Neoprint LBS <sup>(4)</sup>	40	40	40	40
Lerisene VHF <sup>(5)</sup>	15			
Esempio 1		25		
Esempio 2			25	
Esempio 5				25

- 5
- (1) antischiuma commercializzato da Lamberti S.p.A.
- (2) dispersione acquosa di una resina etilacrilica al 45% di attivo, commercializzato da Lamberti S.p.A.
- (3) addensante sintetico a base poliacrilato parzialmente neutralizzato con ammoniaca; commercializzato da Lamberti S.p.A.
- 10 (4) dispersione acquosa di un pigmento organico (C.I. Pigment Blue 15:1) commercializzato da Lamberti S.p.A.
- (5) resina melamminica al 50% di secco commercializzato da Lamberti S.p.A.

Le paste da stampa così ottenute sono state utilizzate per stampare mediante serigrafia quattro campioni di cotone.

Le stampe sono state effettuate su tavolo magnetico Zimmer con quadro piano a 55 fili/cm, mediante l'impiego di un tondino da 6 mm, ad una velocità pari a 50 (scala 10÷100), una pressione di 3 (scala 1÷6), in un unico passaggio.

20 Dopo asciugatura a 80°C, i campioni sono stati polimerizzati per 3 min a 160 °C.

I risultati di stabilità delle tinte dei quattro campioni di cotone stampati con le Paste A-D sono riportati nella seguente Tabella 9.

Tabella 9

	Metodo di valutazione	Valutazione
Campione da Pasta A (comparativa)	UNI 5153	Solidità a secco    Solidità a umido 1/2                      4
	UNI 7639	>6*
Campione da Pasta B	UNI 5153	Solidità a secco    Solidità a umido 3/4                      3/4
	UNI 7639	>6*
Campione da Pasta C	UNI 5153	Solidità a secco    Solidità a umido 3/4                      4
	UNI 7639	>6*
Campione da Pasta D	UNI 5153	Solidità a secco    Solidità a umido 4                        4
	UNI 7639	>6*

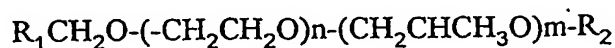
- 5 \*dopo 141h di esposizione inizia la degradazione del campione n° 6 della scala dei blu, mentre i campioni di cotone stampati con le Paste A-D non presentano alcuna degradazione.

- I campioni di cotone stampati con le paste da stampa ottenute  
 10 impiegando le dispersioni della presente invenzione (Pasta B, C e D) presentano una solidità ai lavaggi paragonabile a quella del campione stampato con la Pasta A, che contiene come agente reticolante una normale resina melamminica; esse mostrano quindi una buona solidità ai lavaggi.

02 DIC. 2002

## RIVENDICAZIONI

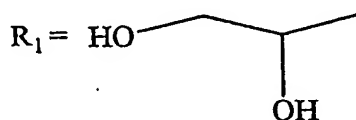
- 1) Dispersioni acquose di poliisocianati bloccati ottenute dalla reazione di un poliisocianato, un agente bloccante e un diolo alcossilato non ionico di formula generale I:



5

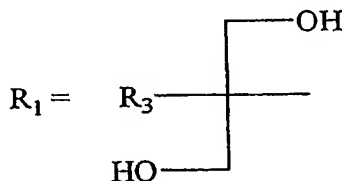
(I)

in cui:



(II)

oppure



10

(III)

$R_2$  e  $R_3$  possono essere uguali o diversi tra loro e sono scelti tra metile, etile, n-propile, i-propile, n-butile, i-butile;

$n$  è compreso tra 0 e 40;

15

$m$  è compreso tra 0 e 40;

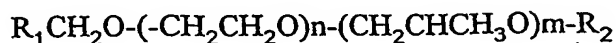
la somma di  $n + m$  è compresa tra 20 e 80.

- 2) Dispersioni acquose di poliisocianati bloccati secondo la rivendicazione 1, in cui la somma  $m + n$  è compresa tra 20 e 40.



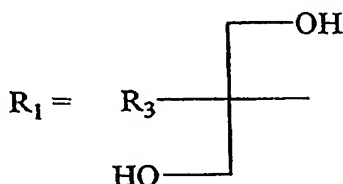
mg

- 3) Dispersioni acquose di poliisocianati bloccati secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui i dioli alcossilati non ionici hanno formula generale I:



(I)

in cui:



(III)

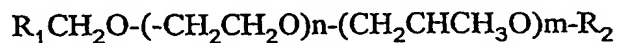
- 10  $R_2$  è metile,  $R_3$  è etile,  $n$  è compreso tra 15 e 30 ed  $m$  è compreso tra 0 e 10.
- 4) Dispersioni acquose di poliisocianati bloccati secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui il poliisocianato è l'isocianurato da esametilendiisocianato o il prodotto di
- 15 reazione tra trimetilolpropano e toluendiisocianato (miscela degli isomeri 2,4 e 2,6 nel rapporto di 80:20 in peso).
- 5) Dispersioni acquose di poliisocianati bloccati secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui l'agente bloccante è scelto tra butanone ossima e 3,5-dimetilpirazolo.
- 20 6) Procedimento per la preparazione di una dispersione acquosa di poliisocianati bloccati non ionici comprendente i seguenti stadi:



02 FEB 2002

hy

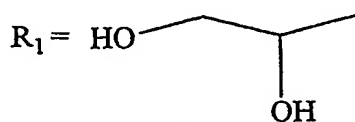
- a. si fanno reagire a temperatura compresa tra 30° e 120°C un poliisocianato e un diolo alcossilato non ionico di formula generale I:



b. (I)

5

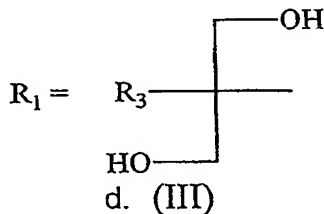
in cui:



c. (II)

oppure

10



d. (III)

R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> possono essere uguali o diversi tra loro e sono scelti tra metile, etile, n-propile, i-propile, n-butile, i-butile;

15 n è compreso tra 0 e 40;

m è compreso tra 0 e 40;

la somma m + n è compresa tra 20 e 80, preferibilmente tra 20 e 40,

regolando il loro rapporto in equivalenti in modo da avere un  
 20 valore percentuale di gruppi isocianici liberi nell'oligomero  
 ottenuto compreso tra 3 e 10, ed una percentuale in peso di

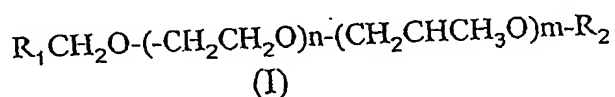
02 DIC 2002

gruppi etossilici compresa tra il 10 ed il 40%, preferibilmente tra il 20 ed il 30%;

- b. si fa reagire l'oligomero così ottenuto con una quantità di agente bloccante tale che il rapporto in equivalenti tra i gruppi isocianici dell'oligomero e l'agente bloccante sia compreso tra 1:0,98 e 1:1,30, preferibilmente tra 1:1 e 1:1,20;
- c. si disperde la miscela così ottenuta con acqua sotto forte agitazione in modo da ottenere una concentrazione in secco compresa tra 20 e 40% in peso.

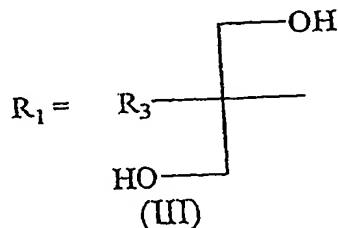
10

- 7) Procedimento per la preparazione di una dispersione acquosa di poliisocianati bloccati non ionici secondo la rivendicazione 6) in cui i dioli alcossilati non ionici hanno formula generale I:



15

in cui:



$R_2$  è metile,  $R_3$  è etile,  $n$  è compreso tra 15 e 30 ed  $m$  è compreso tra 0 e 10.

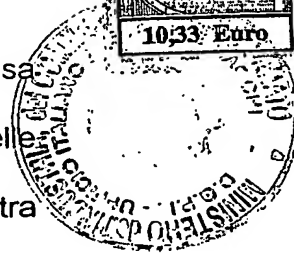
- 8) Procedimento per la preparazione di una dispersione acquosa di poliisocianati bloccati non ionici secondo le rivendicazioni 6) o 7) in cui il poliisocianato è scelto tra l'isocianurato da

02 DIC. 2002

hg

esametilendiisocianato e il prodotto di reazione tra trimetilolpropàno e toluendiisocianato (miscela degli isomeri 2,4 e 2,6 nel rapporto di 80:20 in peso).

- 9) Procedimento per la preparazione di una dispersione acquosa  
5 di poliisocianati bloccati non ionici secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 6) a 8) in cui la fase b. del procedimento secondo l'invenzione è preceduta da una diluizione della miscela di reazione ottenuta nella fase a. con da 0,10 a 0,50 parti in peso di un solvente polare miscibile con acqua per  
10 parte in peso della miscela e il solvente organico è allontanato mediante distillazione dopo la fase c.
- 10) Procedimento per la preparazione di una dispersione acquosa di poliisocianati bloccati non ionici secondo la rivendicazione 9) in cui il solvente polare miscibile con acqua è scelto tra  
15 acetone, metiletilchetone e cicloesanone.
- 11) Procedimento per la preparazione di una dispersione acquosa di poliisocianati bloccati non ionici secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 6) a 10) in cui nello stadio a. il rapporto in  
20 equivalenti tra poliisocianato e diolo alcossilato non ionico è tale che nell'oligomero ottenuto la percentuale in peso di gruppi etossilici sia compresa tra il 20 ed il 30 %.
- 12) Procedimento per la preparazione di una dispersione acquosa di poliisocianati bloccati non ionici secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 6) a 11) in cui l'agente bloccante è scelto tra  
25 butanone ossima e 3,5-dimetilpirazolo.



ry

- 13) Procedimento per la preparazione di una dispersione acquosa di poliisocianati bloccati non ionici secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 6) a 12), in cui la quantità di agente bloccante è tale che il rapporto in equivalenti tra i gruppi isocianici dell'oligomero e l'agente bloccante è compreso tra 1:1 e 1:1,20.
- 14) Procedimento per la preparazione di una dispersione acquosa di poliisocianati bloccati non ionici secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 6) a 13), in cui nello stadio c. si disperde la miscela così ottenuta con acqua sotto forte agitazione in modo da ottenere una concentrazione in secco compresa 25 e 35% in peso.
- 15) Procedimento per il trattamento oleo e/o idrorepellente dei tessuti caratterizzato dal fatto che come agente di finissaggio viene impiegata una composizione comprendente almeno un composto polimerico organico perfluorurato e dallo 0,1 al 10% in peso di una dispersione acquosa di poliisocianati bloccati secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1) a 5), il rapporto in peso tra il secco di detta dispersione e il composto polimerico organico fluorocarbonico essendo compreso tra 1:1 e 1:15.
- 16) Paste da stampa per uso tessile caratterizzate dal fatto di contenere dallo 0,3 al 5% in peso di una dispersione acquosa secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1) a 5).

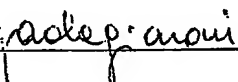
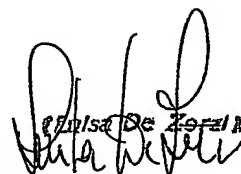
17) Paste da stampa per uso tessile caratterizzate dal fatto di contenere dall'1 al 3,5% in peso di una dispersione acquosa secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1) a 5).

5

Albizzate,

Lamberti SpA

Dr.ssa Paola Giaroni

  
\_\_\_\_\_  
Paola Giaroni

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**